

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/JP96/1304

17.05.96

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

08/973416

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1995年 5月17日

REC'D 26 JUL 1996

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成 7年特許願第118426号

出 願 人
Applicant(s):

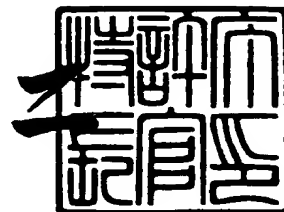
日本テトラパック株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1996年 6月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

清 川 佑



出証番号 出証特平08-3047425

【書類名】 特許願

【整理番号】 NTP-27

【提出日】 平成 7年 5月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/02
B32B 27/00

【発明の名称】 液体食品保存用樹脂組成物及びそれを用いた積層体

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂二丁目2番19号 日本テトラパック株式会社内

【氏名】 原 盛男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂二丁目2番19号 日本テトラパック株式会社内

【氏名】 小林 紀夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂二丁目2番19号 日本テトラパック株式会社内

【氏名】 田中 順

【特許出願人】

【識別番号】 000229232

【氏名又は名称】 日本テトラパック株式会社

【代表者】 クラス ドゥリエ

【代理人】

【識別番号】 100105083

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 義敏

【代理人】

【識別番号】 100088111

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 正三

【復代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【復代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩崎 幸邦

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【復代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【復代理人】

【識別番号】 100104031

【弁理士】

【氏名又は名称】 高久 浩一郎

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401335

【包括委任状番号】 9501043

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体食品保存用樹脂組成物及びそれを用いた積層体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性の還元性有機化合物が親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂に覆われて疎水性の熱可塑性樹脂に分散していることからなる液体食品保存用樹脂組成物。

【請求項2】 上記親水性の還元性有機化合物がアスコルビン酸類、多価フェノール類及びカテキン類から選ばれる化合物である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 上記親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体、けん化度95%以上のポリビニルアルコール又はポリアミド樹脂である請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 上記疎水性熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 上記親水性の還元性有機化合物の含有量が0.05～10重量%、上記親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂の含有量が3～40重量%である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の組成物からなる層を最内層とする液体食品包装用積層体。

【請求項7】 親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる層を最内層とし、かつ請求項1～5のいずれかに記載の組成物からなる層を該最内層に隣接する層とする液体食品包装用積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、果汁、牛乳、酒等水性の液体食品保存用樹脂組成物及びそれを用いた積層体に関する。

【0002】

【従来技術】

液体食品包装密封用の樹脂製容器や紙製容器は、十分な強度を有し、軽量であ

るため、その利用範囲が広がっている。

【0003】

しかし、樹脂製容器や紙製容器は、金属缶等に比べて酸素透過量が大きく、密封保存中の内容物の風味に劣化が認められ、内容物の賞味期間が短い等の欠点を有していた。

【0004】

そこで、賞味期間延長のため、樹脂製容器の場合には、エチレンービニルアルコール共重合体等の酸素バリアー性樹脂を介在させたり、紙製容器の場合には、アルミニウム箔やエチレンービニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン樹脂等の酸素バリアー性樹脂、或いはシリカ等の無機酸化物を蒸着した樹脂フィルムを紙基材にラミネートした容器が開発され、液体食品の保存に使用されている。

【0005】

又、積層体を構成する樹脂層や接着層に、ステアリン酸コバルト等の酸化触媒や、鉄粉や還元性有機化合物を含有する酸素吸収性容器等が提案されている。

【0006】

しかしながら、上記酸素バリアー性樹脂を積層した容器においても、その遮断性は完全ではないし、アルミニウム箔や無機酸化物を蒸着した樹脂フィルムをラミネートした容器においては、ラミネート時や容器の成形加工時に微小亀裂（ピンホール）が生じる危険性があり、酸素ガスバリアーが低下し易い。

【0007】

又、鉄粉を含有する場合、十分な効果を得るためには重量増加が著しく、軽量容器としての特性を失ってしまう。加えて衛生性にも問題がある。酸化触媒を用いる場合、その衛生性と機能発現の制御に問題がある。

【0008】

更に、還元性有機化合物を用いる場合、安全なものを使用し、該有機化合物の耐熱性や、樹脂層からの溶出に注意を払う必要がある等の困難を伴う。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、液体食品を包装する場合等において、内容物を安全かつ長期間保存し得る、還元性有機化合物含有の樹脂組成物及びそれを用いた積層体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、親水性の還元性有機化合物を、予め親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂に分散してその表面を覆った後、その覆いを保持したまま、疎水性の熱可塑性樹脂に分散して得た樹脂組成物及び該組成物からなる層を最内層とするか、該組成物からなる層を特定の樹脂からなる最内層の隣接層とした積層体が、本発明の目的を達成し得ることを見出して本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明は、（１）親水性の還元性有機化合物が親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂に覆われて疎水性の熱可塑性樹脂に分散していることからなる液体食品保存用樹脂組成物、（２）上記（１）の組成物からなる層を最内層とする液体食品包装用積層体及び（３）親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる層を最内層とし、上記（１）の組成物からなる層を該最内層の隣接層とする該積層体を要旨とする。

【0012】

なお、本発明の積層体において、最内層とは、該積層体を用いて液体食品を包装したときに、液体食品に最も近い層、すなわち液体食品が直接接触する層を意味する。

【0013】

本発明で用いられる親水性の還元性有機化合物としては、アスコルビン酸類、多価フェノール類、カテキン類等が挙げられ、アスコルビン酸類としては、アスコルビン酸、アラボアスコルビン酸およびそれらの塩類（ナトリウム塩、カリウム塩等）等が挙げられる。

【0014】

多価フェノール類としては、ピロガロール、カテコール、没食子酸、レゾルシン、ヒドロキノン等が挙げられ、それらの混合物も使用できる。

【0015】

カテキン類としては、エピカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガレート、エピガロカテンガレート等が挙げられ、それらの混合物も使用し得る。

【0016】

これらの還元性有機化合物の中でも、アスコルビン酸類及びカテキン類、特にアスコルビン酸が望ましい。

【0017】

親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂としては、エチレンービニルアルコール共重合体、けん化度95%以上のポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11等）、アセチルセルロース等が使用できる。これらの中でも、特にエチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。

【0018】

疎水性の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、メタクリル樹脂、エチレンー α -不飽和カルボン酸共重合体、アイオノマー、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、環状オレフィン共重合体等が用いることができる。

【0019】

ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂（低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等）、ポリプロピレン系樹脂（ホモポリプロピレン、エチレンープロピレンランダム共重合体、エチレンープロピレンブロック共重合体等）、ポリブテンー1、ポリヘキセンー1、ポリメチルペンテンー1等を挙げることができる。

【0020】

エチレンー α -不飽和カルボン酸共重合体としては、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸等の α -不飽和カルボン酸との共重合体が挙げられる。

【0021】

本発明で用いられる不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、上記ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸若しくはその誘導体をグラフトさせて得たものである。

【0022】

不飽和カルボン酸としては、 α -不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、環内にシス型二重結合を有する脂環式不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。 α -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸若しくはその誘導体としては、マレイン酸、無水マレイン酸等が、環内にシス型二重結合を有する脂環式不飽和ジカルボン酸若しくはその誘導体としては、ハイミツク酸、無水ハイミツク酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、クロリデン酸等が、それぞれ挙げられる。

【0023】

環状オレフィン共重合体は、環状オレフィンとエチレン若しくは α -オレフィンとの共重合体である。

【0024】

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、2-ノルボルネン等が、 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が、それぞれ挙げられる。

【0025】

上記の熱可塑性樹脂の中でも、ポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が好ましい。

【0026】

本発明の組成物は、親水性の還元性有機化合物（以下、A成分という。）が親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂（以下、B成分という。）に覆われて疎水性の熱可塑性樹脂（以下、C成分という。）に分散しているものであるが、このものは、まずA成分とB成分を混練して、A成分の表面をB成分で覆った後、C成分と混練することにより調製することができる。

【0027】

A成分とB成分の混練は、望ましくはA成分の融点或いは分解点以下、かつB成分の溶融温度以上の温度で、両成分を適当な混練機、特に望ましくは押出機中で混練することにより行われる。

【0028】

A成分とB成分の使用割合は、A成分やB成分の種類、液体食品の種類、その保存期間、保存容器内外部の雰囲気状況等により一概に規定できないが、A成分とB成分の混練物中、A成分が通常0.1～50重量%、好ましくは0.2～20重量%となるようにする。

【0029】

次いで、上記で得られたA成分とB成分の混練物を、C成分と混練して、A成分をその表面がB成分に覆われた状態でC成分中に分散させることにより本発明の組成物が得られる。該混練物とC成分の混練は、望ましくはC成分の溶融温度以上の温度で、A成分とB成分の混練と同様な方式で行われる。

【0030】

A成分とB成分の混練物とC成分の混練割合は、A成分とB成分の混練の際と同様の理由で、一概に規定できないが、本発明の組成物中、A成分が通常0.05～10重量%、好ましくは0.2～5重量%、B成分が通常3～40重量%、好ましくは5～30重量%となるように両者を用いる。残りがC成分である。

【0031】

A成分とB成分の混練物とC成分を混練する際に、必要に応じて、無水マレイン酸変性ポリオレフィン等の相溶化剤を用いることも可能である。

【0032】

上記のようにして得られた本発明の組成物は、例えば、液体食品保存用の包装材料として、そのまま、或いは該包装材料となる素材に配合して、それぞれ使用することができる。

【0033】

又、該組成物から適当な形に成形した成形物を、液体食品包装容器に、そのまま、或いは適当な部材に包む等して、内容物と共に充填することも可能である。

【0034】

本発明は、更に該組成物からなる層を最内層とする液体食品包装用積層体及び親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる層を最内層とし、該組成物からなる層を該最内層の隣接層とする該積層体である。なお、最内層とする親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂としては、該組成物の一成分である前記B成分の中から任意に選ばれるが、特に、エチレンービニルアルコール共重合体が望ましい。

【0035】

該積層体の基材層としては、各種合成樹脂製フィルムやシート、紙、金属箔等、或いはこれらの積層体等の液体食品包装用の基材層として通常用いられるものであれば、いずれも使用可能である。

【0036】

基材層と、該組成物からなる層（以下、樹脂層ということがある。）との積層方法は、特に限定されるものではなく、通常の積層方法が採用できる。

【0037】

例えば、上記基材層上に上記樹脂層を押出しコーティングする押出しラミネーション法、上記基材層とフィルムやシート状の上記樹脂層を接着剤等を介して積層するドライラミネーション法、上記基材層又はフィルムやシート状の上記樹脂層の少なくとも表面を溶融して両者を積層するダイレクタラミネーション法、上記基材層とフィルムやシート状の上記樹脂層とを、両者の中間に接着層となる等の素材を押出してラミネーションする、いわゆるサンドイッチラミネーション法、基材層となる合成樹脂と上記樹脂層となる上記樹脂混練物を、それぞれ押出機等に装着されたフラットダイやサーキュラーダイから押出し、両者を積層する共押出しラミネーション法等が挙げられる。

【0038】

又、親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる最内層と、その隣接層である上記樹脂層との積層方法は、上記基材層と上記樹脂層との積層方法に準じればよい。

【0039】

本発明の積層体は、上記のように基材層と上記樹脂層を基本層とするが、両者

の中間や基材層の外部に同じ部材や他の部材（例えば、ガスバリアー性樹脂層、無機酸化物蒸着合成樹脂フィルム等）からなる層を設ける多層体とすることは任意である。

【0040】

上記のような構成からなる本発明の組成物（それからの前記包装材料、成形物等を含む）及び積層体から成形される液体食品用容器は、充填、密封された内容物の液体食品からの水分が該組成物や積層体の最内層及びそれに隣接する層に作用することにより、酸素吸収効果が発現する。

【0041】

すなわち、内容物を充填する前は、前記A成分は酸素ガスバリアーを有する前記B成分に覆われており、周囲の酸素により消費されることがないため、酸素吸収能は維持されている。しかし、内容物が充填されると、前記C成分を通して、水分が徐々にC成分中に分散されているB成分に到達するため、B成分はその酸素バリアー性を失い、その中に包含されているA成分が酸素吸収能を発揮する。

【0042】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。

【0043】

（実施例1）

アスコルビン酸5重量部とエチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含有量47重量%、熔融温度160℃）95重量部を二軸押出機に供給して混練し、押出機に装着されたダイから両者の混練物を吐出してペレットを得た。

【0044】

上記のペレット10重量部と低密度ポリエチレン（密度0.919 g/cm³）90重量部を上記と同様にして混練し、アスコルビン酸含有量が0.5重量%の本発明の組成物からなるペレットを得た。

【0045】

このペレット50gと蒸留水10mlとを、内容積180mlの酸素不透過性のカップ状容器に入れ、酸素不透過性のフィルムでヒートシールして密封した。

【0046】

この容器を、15℃の恒温槽に保管し、ヒートシール直後、1週間後及び2週間後の容器内の酸素濃度を微量酸素分析計にて測定して、酸素減少量を計算し、これを酸素吸収量とした。酸素吸収量を表1に示した。

【0047】

(実施例2)

アスコルビン酸とエチレンービニルアルコール共重合体の混練物を20重量部、低密度ポリエチレンを80重量部とした以外は、実施例1と同様にして、アスコルビン酸含有量が1重量%の組成物からなるペレットを得た。

【0048】

このペレットを用いて、実施例1と同様にして酸素吸収量を求め、その値を表1に示した。

【0049】

(実施例3)

アスコルビン酸10重量部とエチレンービニルアルコール共重合体90重量部を用いて得たペレットを用いた以外は、実施例2と同様にして、アスコルビン酸を2重量%含有する本発明の組成物からなるペレットを得た。

【0050】

このペレットを用いて、実施例1と同様にして酸素吸収量を求め、その値を表1に示した。

【0051】

(比較例1)

アスコルビン酸を用いない以外は、実施例1と同様にして得たペレットを用いて、実施例1と同様にして酸素吸収量を求め、その値を表1に示した。

【0052】

(参考例1～3)

実施例1～3で得られた本発明の組成物からなるペレットを、蒸留水を用いることなく実施例1と同様にして密封、保管し、酸素吸収量を求め、それらの値を表1に示した。なお、参考例1は実施例1と、参考例2は実施例2と、参考例3

は実施例3とそれぞれ対応する。

【0053】

【表1】

	酸素吸収量 (ml)		
	直後	1週間後	2週間後
実施例1	0.0	0.7	1.3
実施例2	0.0	1.1	2.0
実施例3	0.0	2.8	5.2
比較例1	0.0	0.0	0.0
参考例1	0.0	0.0	0.0
参考例2	0.0	0.0	0.0
参考例3	0.0	0.0	0.1

【0054】

【発明の効果】

本発明の組成物は、水の存在下、酸素吸収能が発揮され、よってこの組成物を最内層とする積層体から成形される容器は、容器内に封入された酸素ばかりでなく、容器外部から透過して来る酸素をも吸収して、低減することができる。

【0055】

従って、保管中の液体食品の酸素による劣化を抑制し、品質の保持、賞味期間の延長を可能とする。

【0056】

又、上記酸素吸収能は、該還元性有機化合物の濃度、該還元性有機化合物と親水性かつ水不溶性熱可塑性樹脂の混練物の配合割合を変えることによって容易に調整でき、よって、液体食品の種類や保管中の内外部の環境に応じて簡単に対応することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 酸素による劣化を抑制して、内容物を安全かつ長期間保存し得る水性の液体食品の包装材等に適した素材、及びそれを用いた該食品包装用積層体の提供。

【構成】 親水性の還元性有機化合物が親水性かつ水不溶性熱可塑性樹脂を介して疎水性熱可塑性樹脂に分散している組成物及びそれを最内層とする積層体。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000229232
【住所又は居所】 東京都港区赤坂2丁目2番19号
【氏名又は名称】 日本テトラパック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105083
【住所又は居所】 東京都大田区東糀谷四丁目6番20号 日本テトラ
パック株式会社内
【氏名又は名称】 田中 義敏

【代理人】

【識別番号】 100088111
【住所又は居所】 東京都大田区東糀谷4-6-20 日本テトラパッ
ク株式会社 研究開発本部知的財産権部
【氏名又は名称】 清水 正三

【代理人】

【識別番号】 100083806
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 三好 秀和

【代理人】

【識別番号】 100100712
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【代理人】

【識別番号】 100095500
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 伊藤 正和

【代理人】

【識別番号】 100104031
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 高久 浩一郎

特平 7-118426

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229232]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区赤坂2丁目2番19号
氏 名 日本テトラパック株式会社
2. 変更年月日 1996年 1月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区紀尾井町6番12号
氏 名 日本テトラパック株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)